

TRANSLATION

(19) Patent Office of Japan (JP)

(12) Gazette of Unexamined Patent Applications (A)

(11) Unexamined Patent Application Publication [Kokai] No.: Heisei 2-160823

(43) Disclosure Date: June 20, 1990

(51) Int. Cl. ⁵	Identification No.	Patent Office Ref. No.
C 08 G 61/12	NLJ	8215-4J

Request for examination: not yet requested

Number of claims: 1 (Total of 8 pages)

(54) Title of the Invention: METHOD OF PREPARING AN ELECTRICALLY
CONDUCTIVE POLYMER COMPLEX

(21) Patent Application [Tokugan] No.: Showa 63-314970

(22) Filing Date: December 15, 1988

(72) Inventor: Masaki OKADA
347-26 Kume, Tokuyama-shi, Yamaguchi Prefecture(72) Inventor: Takashi MORI
15-4-404, 2-chome, Doi, Shinnanyo-shi, Yamaguchi Prefecture(71) Applicant: Tosoh Corporation
4560 Tonda, Shinnanyo-shi, Yamaguchi Prefecture

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Method of Preparing an Electrically Conductive Polymer Complex

2. Claim

- (1) A method of preparing a polythiophene/polymer electrolyte complex, the method being characterized by subjecting a thiophene monomer to electrolytic oxidative polymerization within a solution containing a polymer electrolyte bearing anionic groups at least the α positions of which are substituted with fluorine.

3. Detailed Description of the Invention

Field of Industrial Use:

The present invention relates to a method of preparing an electrically conductive polymer complex. More specifically, it relates to a method of preparing a polythiophene/electrolyte complex in which anionic groups on the electrolyte serve as fixed dopants.

Because of their novel physical properties and electrochemical properties, electrically conductive polymers are today attracting attention as new functional materials for such applications as conductors, semiconductors, batteries, display elements, photoelectric conversion elements and sensors.

Prior Art:

Ever since it was discovered that the electrical conductivity of polyacetylene is dramatically increased by ion doping, various types of ion-doped conductive polymers have been proposed.

It is believed to be possible to use dopants ranging in size from tiny halogen ions to giant cyclic molecules, and even polymer electrolytes, as dopants for p-type electrically conductive polymers. Based on this premise, new techniques for functionalizing conductive polymers are currently under investigation. These techniques are targeted at the development of doping methods for various types of dopants, and the development of properties and applications for the resulting conductive polymers.

The above dopants include, for example, inorganic anions. Although a large amount of such dopants can be introduced into conductive polymers, doping is not uniform. The resulting polymer thus lacks adequate electrical conductivity. Moreover, the polymer has poor self-supporting properties and is fragile.

This has led recently to the disclosure of anionic group-bearing polymer electrolytes as dopants. For example, JP-A 59-98165 discloses a conductive polymer composition in which a polymer serves as the dopant. In this composition, the polymer dopant may be, for example, sulfonated polyethylene, sulfonated polystyrene, sulfonated poly(2,5-dimethylphenylene oxide), sulfonated polyvinyl alcohol or a sulfonated styrene/(hydrogenated) butadiene copolymer; and the anionic groups are sulfonic acid groups. Compared with earlier conductive polymers in which an inorganic anion serves

as the dopant, this prior-art disclosure is noteworthy because it provides a conductive polymer complex that is stable and self-supporting. However, such polymer complexes sometimes lack adequate chemical and physical stability as electrically conductive materials. Moreover, on account of the high concentration of conductive polymer on one side and the high concentration of polymer electrolyte on the other side, the doping ratio, which is an important characteristic of ion dopant-type conductive polymers, is generally lower than when common inorganic anion dopants are used. Furthermore, the present inventors have found from their own investigations that while the sulfonic acid groups on sulfonated polymer dopants dissociate within aqueous solutions, dissociation within nonaqueous solvents is often not easy. As a result, it is difficult to fully functionalize such conductive polymer complexes in nonaqueous solvents, which has served as a barrier to commercial application.

It has been proposed that fluorinated polymer electrolytes, which have a better chemical stability than the above sulfonated polymers, be used as the polymer dopant. In one such method, a cell in which a membrane made of a fluorinated polymer electrolyte separates a conductive polymer-forming monomer solution and an oxidizing agent solution is used to chemically polymerize a conductive polymer from the surface of the fluorinated polymer electrolyte membrane on the oxidizing agent side thereof so as to synthesize a conductive polymer/fluorinated polymer electrolyte complex film. However, even with this method, the polymer electrolyte doping ratio does not always suffice and the film obtained is non-uniformly doped with dopant. Moreover, conductive polymer/polymer electrolyte complexes synthesized by a chemical polymerization process have inserted therein as dopants both anionic groups on the polymer electrolyte and anions introduced from oxidative polymerizing species. Accordingly, there forms a conductive polymer/polymer electrolyte complex film bearing a complex dopant composed of a fixed dopant and a mobile dopant.

In addition, JP-A 63-98972 discloses the use of a conductive polymer/fluorinated polymer electrolyte complex as a positive electrolyte active material in secondary batteries. This disclosure mentions that when such a complex is used as the positive electrode in a battery, the self discharge rate at the positive electrode decreases, improving the durability of the cell. In particular, a method is described for using a chemical polymerization process to produce a fluorinated polymer electrolyte/conductive polymer complex powder. However, the polymer electrolyte in the complex obtained by this process has a very low doping ratio. In the working examples provided, only about 25% of fluorinated polymer electrolyte is doped into the polyaniline. Even assuming that all the anionic groups on the fluorinated polymer electrolyte have been doped, the doping ratio amounts only to about a mere 3% per unit of polyaniline. Also, because the complex has a discharge capacity that is quite high, the primary dopant in the complex appears to be anions introduced from the ammonium persulfate used as the oxidizing agent rather than anionic groups on the fluorinated polymer electrolyte. Accordingly, this complex is satisfactory neither in terms of stability nor self-supportability. In addition, the conductive polymer is non-uniformly doped with dopant, so the complex has a poor conductivity.

As mentioned above, in prior-art anionic group-bearing electrolytes, and particularly complexes of a polymer electrolyte with a conductive polymer, the polymer

electrolyte doping ratio is lower than the doping ratio reported for conventional inorganic anions. Moreover, in many cases, both anionic groups on the polymer electrolytes and other, inorganic, anions are doped. The result is a composite dopant type made up of both a fixed dopant and a mobile dopant. In addition, the membrane obtained is not always of a uniform composition and sometimes has inadequate physical and chemical stability. Another problem is that it does not function adequately in different solvents.

Problems to be Resolved by the Invention:

The object of the invention is to provide a fixed dopant-type conductive polymer which has a high doping ratio. More specifically, the object of the invention is to provide a method for preparing a complex of an electrically conductive polymer with an anionic group-bearing electrolyte, in which complex only the anionic groups of the electrolyte serve as the dopant and wherein the anionic groups on the electrolyte are doped at a doping ratio which is about the same as that of inorganic halogen anions and function within the conductive polymer as an immobilized, or "fixed," dopant; and which complex exhibits a uniform composition, has an excellent physical and chemical stability, and is capable of functioning in various solvents.

Means for Solving the Problems:

The inventors have conducted extensive studies in order to resolve the above problems. As a result, they have discovered that fixed dopant-type conductive polymers having a high doping ratio can be obtained by using an electrolytic oxidative polymerization process to prepare a complex. This discovery ultimately led to the present invention. That is, the present invention provides a method of preparing a polythiophene/electrolyte complex, which method is characterized by subjecting a thiophene monomer to electrolytic oxidative polymerization within a solution containing a polymer electrolyte bearing anionic groups at least the α positions of which are substituted with fluorine.

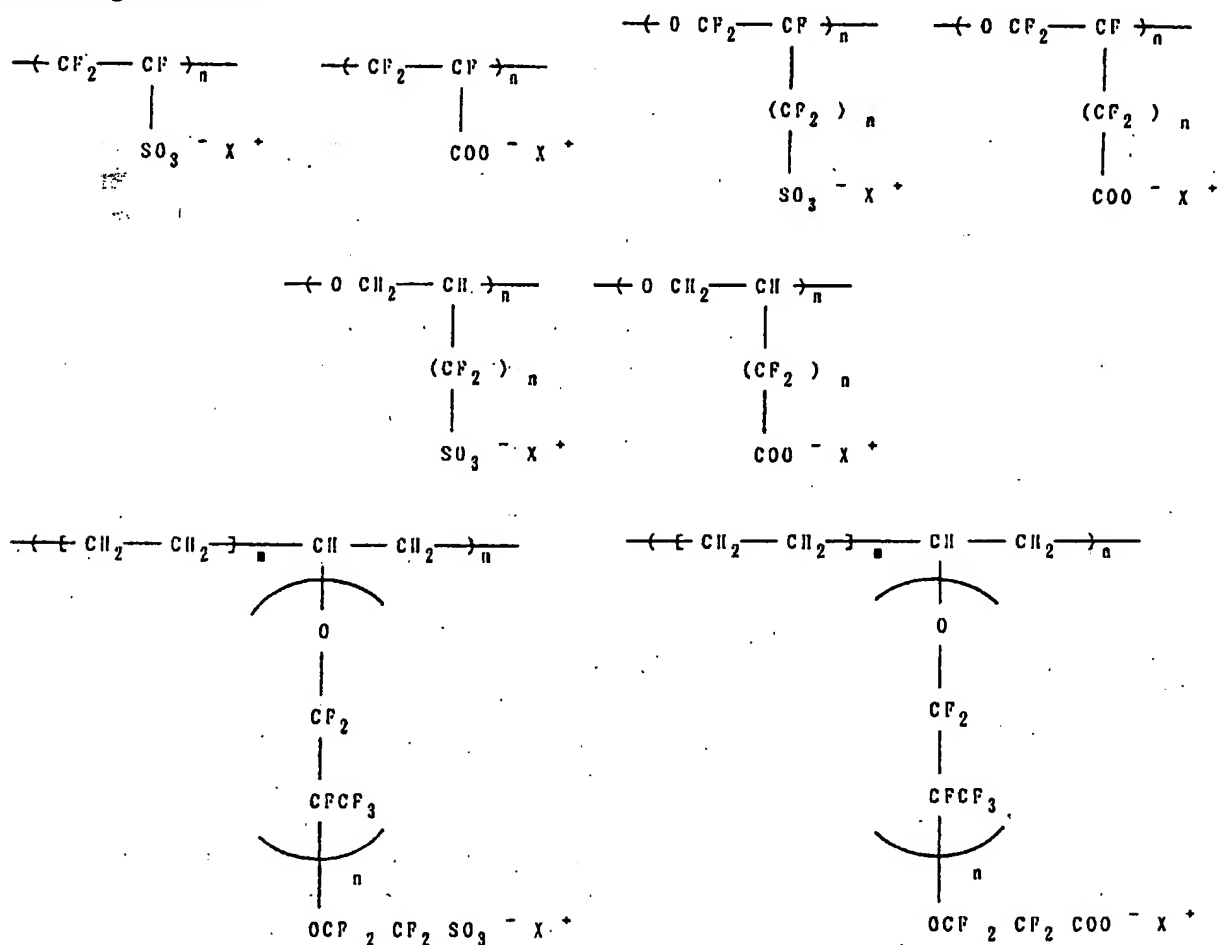
The invention is described more fully below.

FIG. 1 shows a redox model of the fixed dopant-type conductive polymer in this invention. In common mobile dopant-type conductive polymers in which inorganic anions serve as the dopant, as shown in FIG. 2, the anions that are the dopant enter and leave the conductive polymer with oxidation and reduction. On the other hand, as shown in FIG. 1, fixed dopant-type conductive polymers are fixed within the conductive polymer and are thus unable to move in and out of the conductive polymer with oxidation and reduction. Hence, in such fixed dopant-type conductive polymers, oxidation and reduction are accompanied by the movement in and out of the conductive polymer by counter ions (i.e., cations) to the anions fixed within the conductive polymer. Fixed dopant-type conductive polymers thus have a redox mechanism which differs distinctly from that of mobile dopant-type conductive polymers.

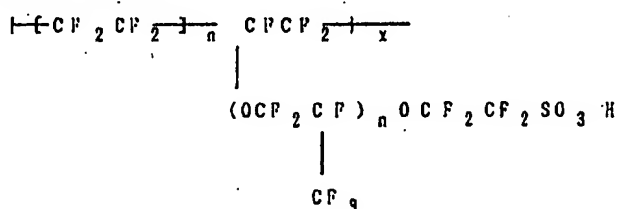
The polymer electrolyte having anionic groups at least the α positions of which are substituted with fluorine that is used in the inventive method for preparing a conductive polymer complex is preferably an oligomeric to polymeric electrolyte having anionic groups which do not exist in a free state within the solvent. By using such an electrolyte, when a complex with the conductive polymer is formed, the dopant anions

(anionic group-bearing electrolyte) become a fixed dopant which do not enter and leave the conductive polymer with oxidation and reduction. Moreover, because at least the α positions on the electrolyte are substituted with fluorine, the resulting conductive polymer complex can function not only in an aqueous solution, but even in various types of solvents such as nonaqueous solutions. The reason is not clear, but appears to have something to do with the ability of the electrolyte used in the invention to dissociate anionic groups even in a nonaqueous solvent on account of the electron-accepting properties of the fluorine.

Specific examples of the above electrolyte include oligomers and polymers of the following structures.



A more specific, illustrative example is a polymeric electrolyte which includes a copolymer of tetrafluoroethylene with perfluoro-3,6-dioxamethyl-8-octenesulfamic acid having the structure shown below.



The solution used in electrolytic oxidative polymerization can be prepared by dissolving the electrolyte in a solubilizing solvent. Examples of solubilizing solvents include polar solvents such as alcohols, ketones, organic acids, aldehydes and esters. The concentration of the solution is not subject to any particular limitation, although a solution having a solute concentration of at least 10^{-3} mol/dm³ is preferred.

The thiophene used in this invention is thiophene or a thiophene derivative. Especially preferred derivatives are those having substituents at the 3 and/or 4 positions on the conductive polymer structure. Suitable examples of derivatives include 3-methylthiophene and 3-methoxythiophene.

Electrolytic oxidative polymerization is carried out by an anodic reaction. The anode may consist of a metal such as platinum or may consist of a suitable base (e.g., conductive glass or glassy carbon) coated on the surface with a conductive substance (e.g., ITO).

The electrolytic oxidative polymerization conditions may involve the use of, for example, constant current electrolysis, constant potential electrolysis, pulsed electrolysis or potential scanning electrolysis. For example, in cases where constant current electrolysis is used, a conductive polymer complex can be prepared by carrying out electrolytic oxidative polymerization at a constant current of from 10^{-2} mA/cm² to 10^1 mA/cm² using a thiophene-containing electrolyte solution. Moreover, in cases where constant potential electrolysis is carried out, a conductive polymer complex can be prepared by using a thiophene-containing electrolyte solution and applying to the anode a potential equal to or greater than the oxidation potential for thiophenes (e.g., a potential of from +1.5 to +2.5 V versus SCE).

The solution temperature when carrying out electrolytic oxidative polymerization is suitably adjusted according to the nature of the target conductive polymer complex. To obtain a conductive polymer complex endowed with a high doping ratio, physical and chemical stability, and a uniform composition stability, it is desirable to maintain the solution temperature at or below room temperature.

The conductive polymer complex obtained in the above-described manner is of a fixed dopant type in which only anionic groups on the electrolyte act as the dopant. The doping ratio for the dopant is 0.15 to 0.3 per unit of polythiophene. This is an anionic group doping ratio which is about as high as that of inorganic halogen anions. Moreover, the conductive polymer complex obtained has a uniform composition which is also endowed with excellent physical and chemical stability, in addition to which it can function in various solvents.

In the fixed dopant-type conductive polymers obtained by the inventive method, the mobile ions are cations, which are counter ions to the fixed anions. Hence, these polymers have highly suitable properties for use in electrochemical elements, such as positive electrodes in secondary batteries. For example, when such a polymer is used as the positive electrode in lithium batteries, batteries can be formed in which the mobile species is the same at both the positive and negative electrodes and the electrolyte concentration does not vary.

Examples:

Examples are given below by way of illustration, although the invention is not limited by these examples.

Working Example 1, Comparative Example 1

A conductive polymer complex of polythiophene with an electrolyte was prepared by carrying out anodic oxidative polymerization to 0.6 C/cm^2 at a constant current of 0.5 mA/cm^2 using a platinum plate (effective electrode surface area, 0.5 cm^2) as the anode and using an alcohol solution (electrolyte content, 5 wt %; water content, 10 wt %) of a tetrafluoroethylene/perfluoro-3,6-dioxamethyl-7-octenesulfamic acid copolymer-containing electrolyte (Nafion, made by E.I. DuPont de Nemours & Co.) and containing also 0.01 mol/dm^3 of thiophene. The resulting conductive polymer complex was a self-supporting film which was stable and did not break up even when dry.

The conductive polymer complex was subjected to elemental analysis and the composition of the complex was computed from the proportions in which each of the constituent elements were present within the complex. The results showed that the conductive polymer complex contained 0.25 mol of electrolyte per mole of polythiophene. The distribution of sulfur atoms in the depth direction of the resulting conductive polymer complex was examined, whereupon the sulfur atoms were found to be uniformly dispersed.

Next, using the conductive polymer complex thus obtained as the test electrode, using a platinum plate as the counter electrode, and using a saturated calomel electrode as the reference electrode, cyclic voltammetry was carried out in an aqueous solution containing 1 mol/dm^3 of potassium chloride. The results are shown as the solid line in FIG. 3. Similar measurements were carried out in a 20 wt % aqueous solution of polystyrene sulfonic acid sodium salt (molecular weight, 10,000). Those results are represented by the solid line in FIG. 4.

In Comparative Example 1, anodic oxidative polymerization was carried out to 0.6 C/cm^2 at a constant current of 0.5 mA/cm^2 using an acetonitrile solution containing 0.1 mol/dm^3 of thiophene and 0.1 mol/dm^3 of tetraethylammonium perchlorate, yielding a polythiophene homopolymer in which the ClO_4^- ions of the tetraethylammonium perchlorate served as the dopant. The polythiophene homopolymer was fragile and unstable. This polythiophene homopolymer was used as the test electrode, and cyclic voltammetry was carried out under the same conditions as in Working Example 1. The results are shown as dashed lines in FIGS. 3 and 4. As is apparent from FIG. 4, when the homopolymer is used as the test electrode, redox [reactions] are not observable in an aqueous solution of polystyrene sulfonic acid sodium salt. This indicates that when a homopolymer is used, anion migration involving the entry and leaving of anions accompanies oxidation and reduction, but that the anions cannot migrate if they are giant polystyrene sulfonic acid anions. By contrast, as is apparent from FIGS. 3 and 4, a conductive polymer complex exhibits substantially the same reversible voltammogram regardless of the size of the anionic species. Hence, the conductive polymer complex obtained therefrom exhibits cation-mobile redox reactions.

Identification of the mobile ions associated with oxidation and reduction of this conductive polymer complex was carried out by analysis with an electron probe x-ray

microanalyzer (EPMA). The results are shown in FIG. 5a. Analytic results for the homopolymer obtained in Comparative Example 1 are shown in FIG. 5b. From FIG. 5b, it is apparent that when a homopolymer is used, the ClO_4^- ions increase and decrease with oxidation and reduction. This demonstrates that redox reactions involving anion migration occur with the use of a homopolymer. By contrast, FIG. 5a shows that when a conductive polymer complex is used, the potassium ions increase and decrease with oxidation and reduction. This confirms that the conductive polymer complex obtained exhibits redox reactions involving cation migration. Moreover, because the sulfur in polythiophene and the sulfur in the electrolyte anionic groups that act as a dopant are not altered by oxidation and reduction, it is apparent that the electrolyte anionic groups function as a fixed dopant.

Cyclic voltammetry was also carried out using the conductive polymer complex obtained in Working Example 1 as the test electrode and using propylene carbonate containing 1 mol/dm^3 of lithium perchlorate as the electrolyte. The redox capacity was measured from the resulting cyclic voltammogram, based upon which the capacity was found to be about 95% of the redox capacity estimated from the quantity of electricity consumed in polymerization. During measurement, the conductive polymer complex did not break down; nor did it exhibit a change in redox characteristics with respect to electrochemical oxidative reduction within the electrolysis solution. Hence, the resulting conductive polymeric complex was physically and chemically stable.

Working Example 2

Aside from using 3-methylthiophene instead of thiophene, a conductive polymer complex was prepared and evaluated in the same way as in Working Example 1. The resulting conductive polymer complex was a physically and chemically stable free-standing film that had been uniformly complexed at a doping ratio of 0.25. An electrochemical evaluation confirmed that it exhibited redox characteristics involving the migration of cations. Moreover, a 95% redox capacity was obtained in propylene carbonate containing 1 mol/dm^3 of lithium perchlorate.

Comparative Example 2

Anodic oxidative polymerization was carried out to 0.6 C/cm^2 at a constant current of 0.5 mA/cm^2 using a platinum plate (effective electrode surface area, 0.5 cm^2) as the anode and using an aqueous solution containing 0.1 mol/dm^3 of thiophene and 20 g of the potassium salt of polystyrene sulfonic acid as the electrolysis solution, thereby giving a conductive polymer complex of polythiophene and polystyrene sulfonic acid.

Using this conductive polymer complex as the test electrode, a platinum plate as the counter electrode, and a saturated calomel electrode as the reference electrode, cyclic voltammetry was carried out in propylene carbonate containing 1 mol/dm^3 lithium perchlorate. The capacity was 5% of the redox capacity estimated from the quantity of electricity consumed in polymerization. Moreover, because the polystyrene sulfonic acid anions serving as the dopant do not readily dissociate within a nonaqueous solution, sufficient capacity is most likely not achieved.

Comparative Example 3

A polythiophene/electrolyte complex was prepared by a chemical polymerization process in which 18 g of thiophene and 7 g of an electrolyte (Nafion 177, made by E.I. DuPont de Nemours and Co.) containing a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro-3,6-dioxamethyl-8-octenesulfamic acid were used, and 20 g of ammonium persulfate as the dopant and the polymerization initiator were added thereto. The resulting complex was in the form of a powder rather than a self-supporting film. Moreover, the results of an elemental analysis of the complex indicated that the polythiophene contained 20 wt % of electrolyte. From these results, the doping ratio of the complex thus obtained was found to be 0.02.

The complex powder thus obtained was molded under pressure into pellets, and used in this form as the test electrode to conduct the same evaluation as in the examples according to the invention. The mobile ions associated with oxidation and reduction were both cations and anions. This appeared to be due to the doping ratio and uniformity of the complex obtained from chemical polymerization.

Advantages of the Invention:

As described above, the process according to the present invention is able to provide a complex which exhibits an anionic group doping ratio of the same high degree as inorganic halogen anions, which has a uniform composition of excellent physical and chemical stability, and which is capable of functioning in various types of solvents.

Moreover, the complex obtained by the inventive process has the novel capability of being of a fixed dopant type (mobile cation type), and shows promise in various areas of application for conductive polymers.

4. Brief Description of the Diagrams

FIG. 1 is a diagram showing a redox model of a fixed dopant-type conductive polymer obtained according to the present invention.

FIG. 2 is a diagram showing a redox model of a mobile dopant-type conductive polymer.

FIG. 3 shows cyclic voltammograms within an aqueous potassium chloride solution containing the conductive polymer complex obtained in Working Example 1 and within an aqueous potassium chloride solution of the conductive polymer obtained in Comparative Example 1.

FIG. 4 shows cyclic voltammograms within an aqueous polystyrene sulfonic acid sodium salt solution containing the conductive polymer complex obtained in Working Example 1 and within an aqueous polystyrene sulfonic acid sodium salt solution of the conductive polymer obtained in Comparative Example 1.

FIG. 5 shows diagrams of the EPMA analysis results for the conductive polymer complex obtained in Working Example 1 and for the conductive polymer obtained in Comparative Example 1.

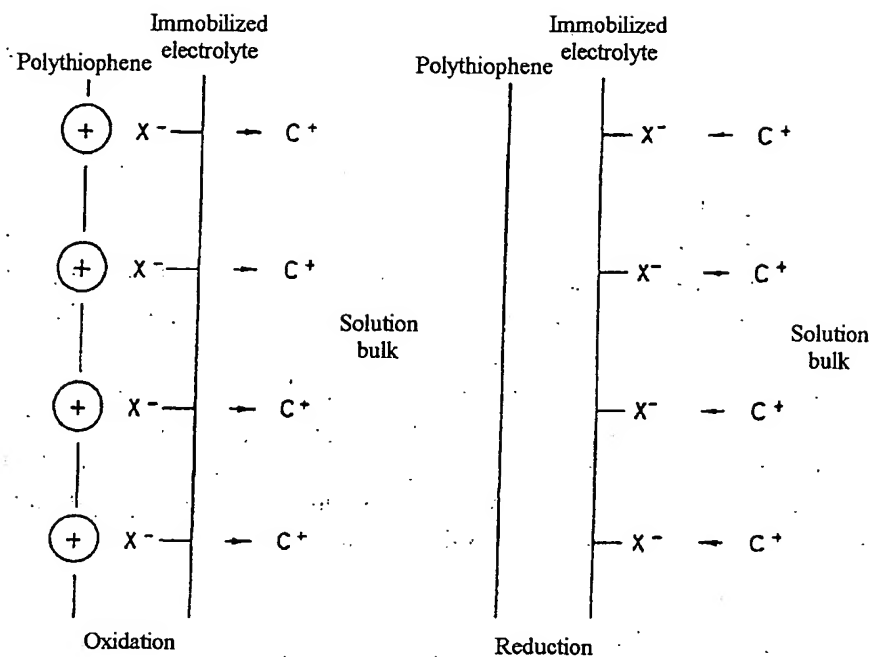


FIG. 1

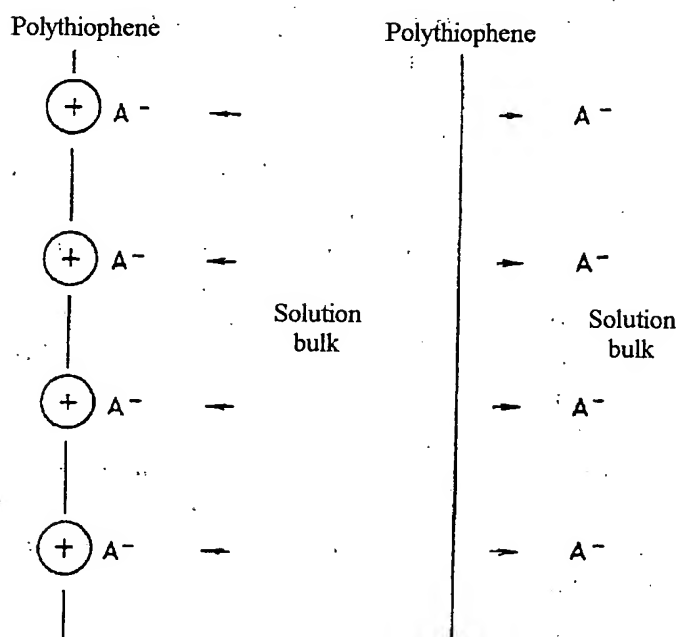


FIG. 2

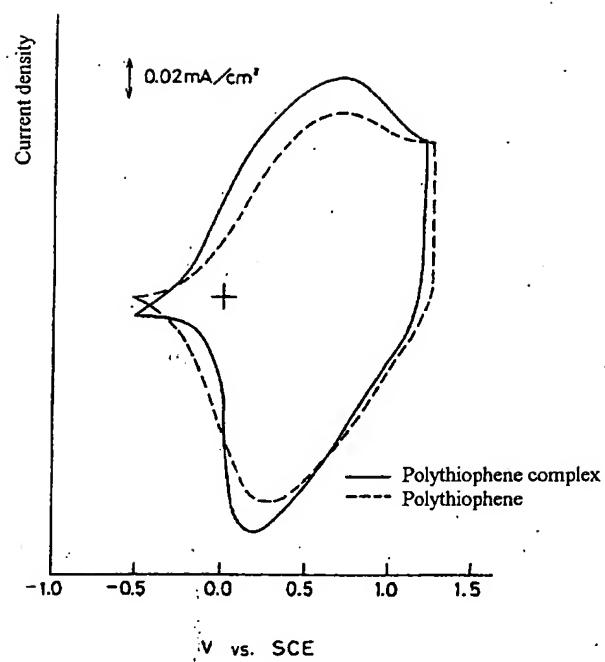


FIG. 3

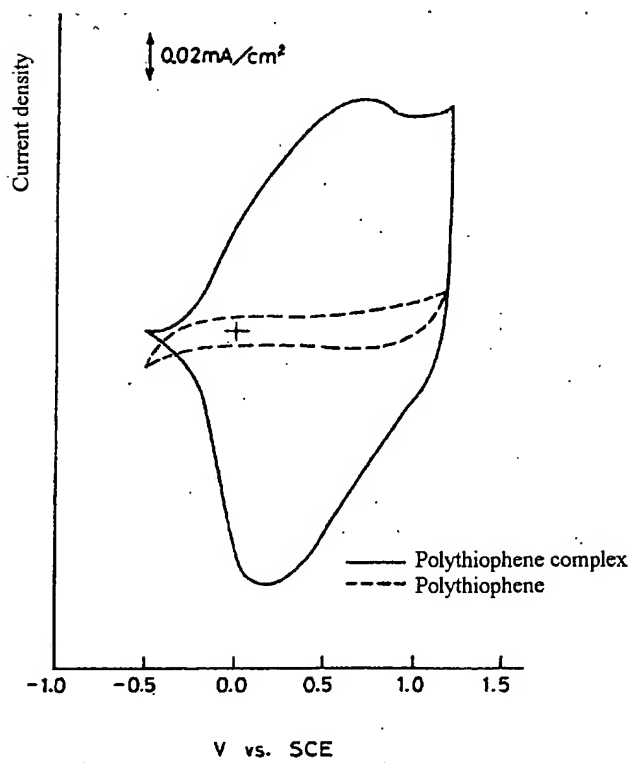


FIG. 4

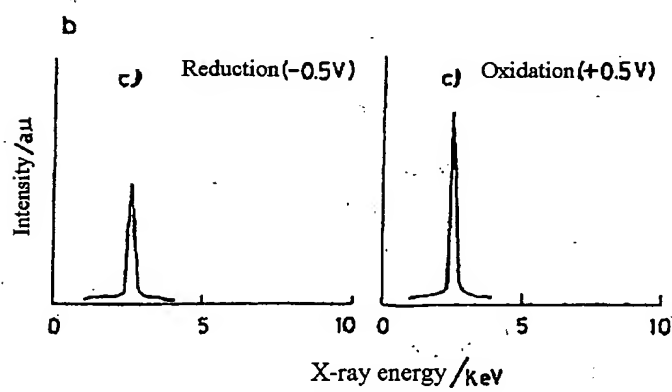
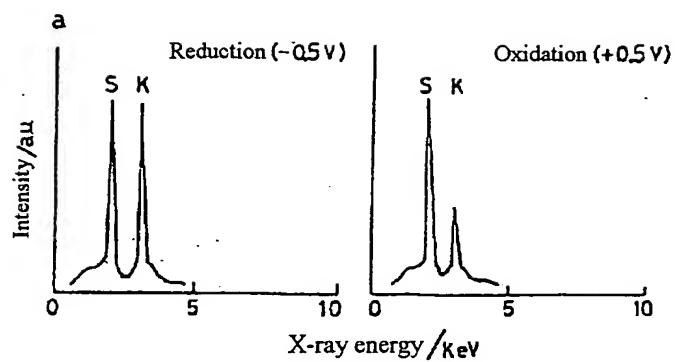


FIG. 5

Translation: Language Services
F. Metreaud
April 21, 2003

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-160823

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)6月20日

C 08 G 61/12

NL J

8215-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑥ 発明の名称 導電性高分子複合体の製造方法

② 特 願 昭63-314970

② 出 願 昭63(1988)12月15日

⑦ 発 明 者 岡 田 昌 樹 山口県徳山市大字久米347-26

⑦ 発 明 者 毛 利 隆 山口県新南陽市土井2丁目15-4-404

⑦ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

明 細 書

1. 発明の名称

導電性高分子複合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも α 位がフッ素置換されたアニオン基を有する高分子電解質を含む溶液中でチオフェン類モノマーの電解酸化重合を行なうことを特徴とするポリチオフェン類と前記電解質の複合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性高分子複合体の製造方法に関し、詳しくは電解質のアニオン基を固定ドーバントとする、ポリチオフェン類と前記電解質の複合体を製造する方法に関するものである。

導電性高分子は、現在その新規な物理特性、電気化学特性より、導体、半導体、電池、表示素子、

光電変換素子、センサー等の新しい機能性材料として注目を集めている。

(従来の技術)

イオンドーピング法によりポリアセチレンの導電性が著しく上昇することが見出されて以来、各種のイオンドーピング型導電性高分子が提案されている。

P型導電性高分子のドーバントとしては、ハロゲンイオンのような小さなものから、巨大環状分子、さらには高分子電解質まで可能であると考えられており、導電性高分子の機能化を目的とした、各種ドーバントのドーピング方法及び得られた導電性高分子の特性と用途の開発が注目される新技術として検討されている。

上記ドーバントの一例としては無機アニオンが挙げられる。しかしながら、該ドーバントは導電性高分子中に多量にドーブされ得るものの、均一にドーブされないという問題があり、このため得られる高分子は導電性の点で満足できるものでは

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ない。更にこの高分子は自立性が悪く、脆いという欠点を有する。

このことから、近年アニオン基を有する高分子電解質をドーバントとすることが提案されており、例えば特開昭59-98165号公報ではポリマーをドーバントとする導電性ポリマー組成物が提案されている。この組成物は、ポリマードープ剤として、スルホン化ポリエチレン、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリ(2,5-ジメチルフェニレンオキシド)、スルホン化ポリビニルアルコール、スルホン化スチレンノ(水素化)フタジエンコポリマー等が挙げられており、アニオン基はスルホン酸基より形成されている。この提案は、従来の無機アニオンをドーバントとする導電性高分子に比べて、安定で自立性の導電性高分子複合体が得られることを示したものであり注目されるものである。しかしながら、導電性材料としては化学的、物理的安定性等の面で必ずしも十分なのではなく、またイオンドーバント型導電性高分子の重要な要素であるドーピング率は、片面にお

いて導電性高分子の濃度が大きく、他の片面において高分子電解質濃度が大きくなるため、一般の無機アニオンドーバントを用いる場合と比較して低いものであるという問題がある。更に本発明者らの検討によると、このスルホン化ポリマードープ剤のスルホン酸基は、水溶液中では解離するが、非水溶媒中での解離は困難である場合が多く、従って、この導電性高分子複合体は、非水溶媒中で十分に機能させることが困難であり、実用化への一つの障壁となっている。

ポリマードーバントとして、上記スルホン化ポリマーに比較して化学的安定性に優れたフッ素系高分子電解質を用いることも提案されている。例えばフッ素系高分子電解質を隔膜とし、導電性高分子を形成するモノマー溶液と酸化剤溶液を分離したセルを用い、フッ素系高分子電解質の酸化剤側の表面より導電性高分子を化学重合し、導電性高分子とフッ素系高分子電解質の複合膜を合成する方法等が提案されている。しかしながら、この方法でも、高分子電解質のドーピング率は必ずし

も満足できるものではなく、得られる膜にはドーバントが不均一にドーピングされるという問題がある。また化学重合法を用いて合成した導電性高分子と高分子電解質の複合体は、ドーバントとして高分子電解質のアニオン基と酸化重合種より導入されるアニオンとが導入され、従って固定されたドーバントと移動するドーバントとの複合ドーバントをもつ、導電性高分子と高分子電解質の複合膜が形成されるようになる。

更に、特開昭63-98972号公報では、導電性高分子とフッ素系高分子電解質との複合体を二次電池の正極活物質として用いることが提案されている。本提案は、電池正極として該複合体を用いた場合は正極の自己放電率が、減少し電池の耐久性が向上することが述べられており、特に化学重合法によりフッ素化高分子電解質と導電性高分子の複合体の粉末を製造する方法が述べられている。しかしながら、この方法により得られた複合体の高分子電解質のドーピング率は極めて低く、実施例においては、ポリアニリン中にフッ素系高

分子電解質が25%程度しかドーピングされておらず、フッ素系高分子電解質のアニオン基が全てドーブされたとしても、そのドーピング率はポリアニリン1ユニットあたりわずかに3%程度である。また、複合体の放電容量がかなり高い値であることから、この複合体は、フッ素系高分子電解質アニオン基よりも、酸化剤である過硫酸アンモニウムより導入されるアニオンが主たるドーバントであると考えられる。従ってこの複合体は、安定性あるいは自立性の点で満足できるものではなく、またドーバントも導電性高分子中に不均一にドーブされるので導電性の点で欠点のあるものとなる。

以上述べたとおり、従来提案されているアニオン基を有する電解質、特に高分子電解質と導電性高分子との複合体においては、高分子電解質のドーピング率は通常の無機アニオンで報告されているドーバント率よりは低い値のものである。また、高分子電解質のアニオン基とその他の無機アニオンとの両種がドーピングされる場合が多く、従って、固定されたドーバントと移動するドーバントとの

THIS PAGE BLANK (USPTO)

複合ドーバント型と考えられる。更に得られた膜は必ずしも均一組成なものではなく、物理的、化学的安定性が不十分な場合もあり、また各種溶媒中で十分に機能しないなどの問題点もある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、高いドーブ率を示す固定ドーバント型の導電性高分子を与えるものである。さらに詳しくは、電解質のアニオン基のみをドーバントとし、かつ、電解質のアニオン基が、無機ハロゲンアニオンと同程度に高いドーブ率でドーピングされ、さらに、導電性高分子内で固定化された、いわゆる固定ドーバントとして機能し、物理的、化学的安定性にも優れた均一な組成を示し、各種溶媒中でも機能し得るような、導電性高分子とアニオン基を持つ電解質との複合体を製造する方法を提案するものである。

伴い導電性高分子内外を移動することができないものである。そのため、このような固定ドーバント型の導電性高分子においては、酸化還元に伴い、導電性高分子内に固定されたアニオンの対イオン、即ちカチオンが導電性高分子内を出入りするようになる。このように、固定ドーバント型導電性高分子は、移動ドーバント型導電性高分子とは、明確に異なるレドックス機構を示すものである。

本発明の導電性高分子複合体の製造方法において用いられる少なくとも α 位がフッ素置換されたアニオン基を有する高分子電解質は、アニオン基が溶媒中に遊離することなく、かつアニオン基を有するオリゴマーからポリマーの範囲の電解質であることが好ましく、このような電解質を用いることにより、導電性高分子との複合体を形成した場合に、ドーバントアニオン(アニオン基を有する電解質)は酸化還元に伴い導電性高分子内を出入りすることのない固定ドーバントとなる。更に電解質の少なくとも α 位がフッ素置換されていることより、得られる導電性高分子複合体は水溶液

(課題を解決するための手段)

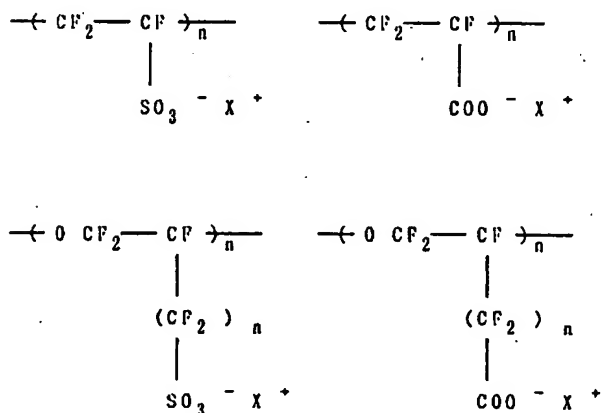
本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意検討を行なった結果、電解酸化重合法により複合体を製造することにより高いドーブ率を示す固定ドーバント型の導電性高分子が得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、少なくとも α 位がフッ素置換されたアニオン基を有する高分子電解質を含む溶液中でチオフェン類モノマーの電解酸化重合を行なうことを特徴とするポリチオフェン類と前記電解質の複合体の製造方法である。

以下、本発明を具体的に説明する。

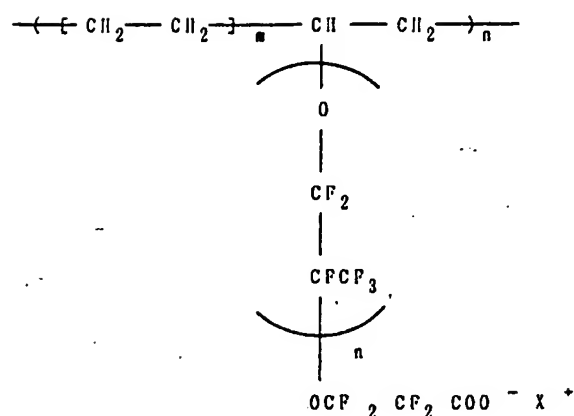
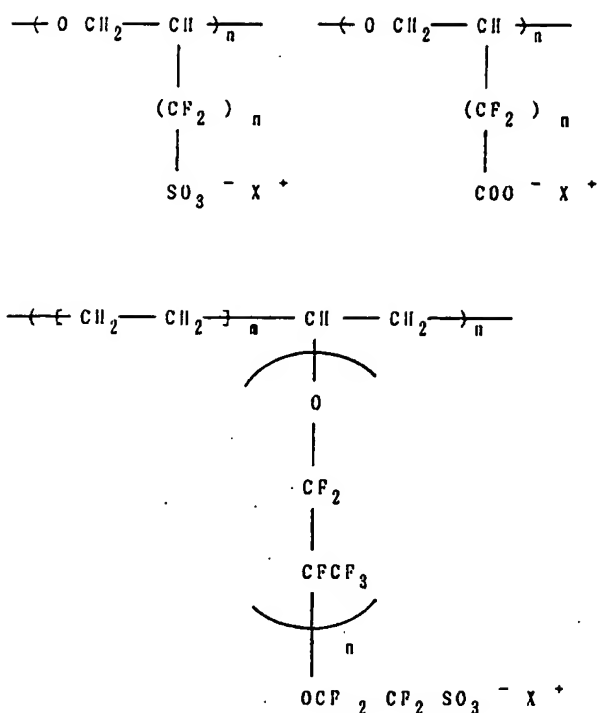
第1図に本発明における固定ドーバント型導電性高分子のレドックスモデルを示す。無機アニオンをドーバントとする一般の移動ドーバント型導電性高分子は、第2図に示すとおり酸化還元に伴いドーバントであるアニオンが導電性高分子内を出入りするものである。一方、固定ドーバント型導電性高分子は、第1図に示すとおりドーバントが導電性高分子内に固定されており、酸化還元

中はもちろん非水溶液など各種溶媒中でも機能できるようになる。この理由は明らかではないが、本発明で用いられる電解質は、非水溶媒中でもフッ素の有する電子受容性によりアニオン基を解離することができるためと考えられる。

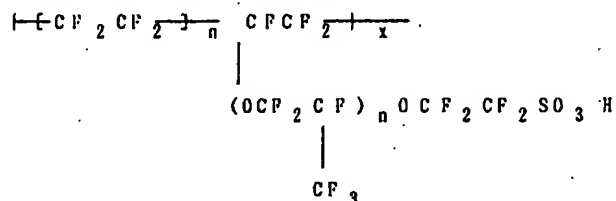
上記電解質の具体例としては、以下の構造のオリゴマーまたはポリマーを挙げることができる。



THIS PAGE BLANK (USPTO)



更に具体的には、下記の構造を有するテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3, 6-ジオキサ-メチル-7-オクテンスルファミン酸との共重合体を含む高分子電解質を挙げることができる。



電解酸化重合に用いる溶液は、可溶性溶媒中に前記電解質を溶解することにより得られ、可溶性溶媒としては、極性溶媒例えば、アルコール類、ケトン類、有機酸類、アルデヒド類、エステル類等を挙げることができる。溶液の濃度は特に限定されないが、電解質が 10^{-3} mol/dm^3 以上の濃度の溶液であることが好ましい。

また本発明において用いられるチオフェン類とは、チオフェンあるいはチオフェン誘導体であり、特に、誘導体は導電性高分子の構造上、3位及び/又は4位に置換基を有する誘導体であることが好ましい。誘導体としては例えば3-メチルチオフェン、3-メトキシチオフェン等を挙げることができる。

電解酸化重合は、陽極反応により実施されるが、陽極としては、例えば白金等の金属、表面にITO等の導電性物質を被覆した導電性硝子やグラッシカーボン等の任意の導電性基体を用いることができる。

電解酸化重合の条件としては、定電流電解法、

定電位電解法、パルス電解法、電位走査電解法等を用いることができる。例えば、定電流電解法を行なう場合、チオフェン類を含む電解質の溶液を用いて、 $10^{-2} \text{ mA/cm}^2 \sim 10^1 \text{ mA/cm}^2$ の定電流で電解酸化重合を行なうことにより導電性高分子複合体を得ることができる。また、定電位電解法を行なう場合、チオフェン類を含む電解質の溶液を用いて、チオフェン類の酸化電位以上の電位、例えば $+1.5 \sim +2.5 \text{ V vs SCE}$ の電位を陽極に印加し電解酸化重合を行なうことにより導電性高分子複合体を得ることができる。

電解酸化重合を行う際の溶液温度は、目的とする導電性高分子複合体の性質により適宜調整されるが、高いドーパ率、物理的、化学的安定性、均一な組成安定性を備えた導電性高分子複合体を得るためには、溶液温度を室温以下に保つことが望ましい。

以上のように得られた、導電性高分子複合体は、電解質のアニオン基のみをドーパントとする固定ドーパント型あり、ドーパントのドーパ率はポリ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

チオフェン類1ユニットあたり0.15~0.3となる。これは無機ハロゲンアニオンと同程度に高いアニオン基のドーブ率である。更に、得られる導電性高分子複合体は、物理的、化学的安定性にも優れた均一な組成で、かつ各種溶媒中でも機能し得るものとなる。

本発明の製造方法により得られる固定ドーバント型導電性高分子は、移動するイオンが、固定アニオンの対イオンであるカチオンとなるため、電気化学素子への適用、例えば二次電池の正極として好適な特性を持つものであり、例えばリチウム電池の正極として用いた場合は、移動種が正極、負極同一となり、電解質濃度が変化しない電池を形成することができる。

(実施例)

以下、実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1、比較例1

次に得られた導電性高分子複合体を試験極に、対極に白金板、参照電極に飽和カロメル電極を用いて、塩化カリウムを 1 mol/dm^3 含む水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を第3図の実線に示す。また、同様な測定をポリスチレンスルホン酸ソーダ（分子量:10000）の20重量%水溶液中で行った。その結果を第4図の実線に示す。

比較例1としてチオフェンを 0.01 mol/dm^3 含む、 0.1 mol/dm^3 濃度のテトラエチルアンモニウムパークロレートを含むアセトニトリル溶液を用いて、 0.5 mA/cm^2 の定電流で 0.6 C/cm^2 まで陽極酸化重合を行い、テトラエチルアンモニウムパークロレートの ClO_4^- イオンをドーバントとするポリチオフェン単独体を得た。得られたポリチオフェン単独体は、脆く不安定なものであった。このポリチオフェン単独体を試験極に用い、実施例1と同様の条件でサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を第3図の波線、第4図の波線に示す。単独体では、第4図に見られる様

白金プレート（有効電極面積 0.5 cm^2 ）を陽極に用い、チオフェンを 0.01 mol/dm^3 含んだテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3,6-ジオキサ-メチル-7-オクテンスルファミン酸の共重合体を含む電解質（デュボン社製 ナフィオン）のアルコール溶液（電解質5重量%、水10重量%を含有する）を用いて、 0.5 mA/cm^2 の定電流で 0.6 C/cm^2 まで陽極酸化重合を行い、ポリチオフェンと電解質との導電性高分子複合体を得た。得られた導電性高分子複合体は、自立性のフィルムで乾燥時も砕けることなく安定であった。

得られた導電性高分子複合体の元素分析を行ない、各構成元素の複合体の中に占める割合から複合体の組成を算出したところ、この導電性高分子複合体中には、ポリチオフェン 1 mol に対して電解質が 0.25 mol 含まれていることがわかった。またEPM A分析によって、得られた導電性高分子複合体の深さ方向の硫黄原子の分布を調べたところ、硫黄原子は均一に分散していた。

にポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液中では、レドックスが認められてない。これは、単独体では酸化還元に伴いアニオンが出入りするアニオン移動のレドックスを示すが、巨大なポリスチレンスルホン酸アニオンがアニオンとなる場合アニオン移動ができないことを示す。これに対して、第3図及び第4図から明らかなように、導電性高分子複合体は、アニオン種の大きさに関係無くほぼ同一の可逆的なボルタモグラムを示し、これより得られた導電性高分子複合体はカチオン移動のレドックスを示すことがわかった。

更に、この導電性高分子複合体の酸化還元に伴う移動イオンの同定をEPM A分析によって行った。その結果を第5図-aに示す。また、比較例1により得られた単独体の分析結果を第5図-bに示す。第5図-bから、単独体では酸化還元に伴い ClO_4^- イオンが増減することから、単独体ではアニオン移動のレドックスを示すことがわかる。これに対し第5図-aから、導電性高分子複合体では酸化還元に伴いカリウムイオンが増減す

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ることから、得られた導電性高分子複合体は、カチオン移動のレドックスを示すことが確認された。更に、ポリチオフェン中の腐食とドーパントである電解質のアニオン基の腐食が、酸化還元により変化していないことから、ドーパントである電解質のアニオン基は、固定ドーパントとして機能していることがわかった。

また、試験極として実施例1で得られた導電性高分子複合体を、電解液に過塩素酸リチウムを 1 mol/dm^3 含む炭酸プロピレンを用いてサイクリックボルタンメトリーを行い、得られたサイクリックボルタモグラムからレドックス容量を測定したところ、容量は重合電気量から見積ったレドックス容量の約95%であった。また測定の間、この導電性高分子複合体は壊れることなく、電解液中での電気化学的酸化還元に対するレドックス特性にも変化が認められず、得られた導電性高分子複合体は物理的、化学的に安定であった。

実施例2

金板、参照電極に飽和カロメル電極を用いて、過塩素酸リチウムを 1 mol/dm^3 含む炭酸プロピレン中でサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、容量は重合電気量から見積ったレドックス容量の5%であった。これは、ドーパントであるポリスチレンスルホン酸アニオンの非水溶液中での解離が困難であるため、十分な容量が得られないものと推察される。

比較例3

チオフェン18gとテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3,6-ジオキサ-メチル-7-オクテンスルファミン酸の共重合体を含む電解質（デュボン社製 ナフィオン177）7gを用いて、これにドーパント及び重合触媒として過硫酸アンモニウム20gを混合し、化学重合法によりポリチオフェンと電解質との複合体を合成した。得られた複合体は自立性のフィルム状のものではなく粉末状のもので、複合体の元素分析の結果からポリチオフェン中には電解質が20重量%含まれて

チオフェンのかわりに3-メチルチオフェンを用いた以外は、実施例1と同様の方法で、導電性高分子複合体を作製し評価を行った。その結果、得られた導電性高分子複合体は、物理的、化学的に安定な自立性のフィルムで、0.2-5のドーブ率で均一に複合化しており、電気化学的評価から、カチオン移動型のレドックスを示すことが確認された。さらに、過塩素酸リチウムを 1 mol/dm^3 含む炭酸プロピレン中で95%のレドックス容量が得られた。

比較例2

白金プレート（有効電極面積0.5 cm^2 ）を陽極に用い、電解液としてチオフェン 0.1 mol/dm^3 とポリスチレンスルホン酸カリウム20gを含む水溶液を用いて、0.5 mA/cm^2 の定電流で0.6C/ cm^2 まで陽極酸化重合を行い、ポリチオフェンとポリスチレンスルホン酸との導電性高分子複合体を得た。

この導電性高分子複合体を試験極に、対極に白

いることがわかった。この結果から、得られた複合体のドーブ率は、0.02であることがわかった。

得られた複合体の粉末をベレット状に加圧形成したものを試験極に用いて実施例と同じ評価を行ったところ、酸化還元に伴う移動イオンは、カチオン、アニオンの両方であった。これは、化学重合で得られる複合体のドーブ率及び均一性に問題があるためと推察される。

（発明の効果）

以上述べたとおり、本発明によれば無機ハロゲンアニオンと同程度に高いアニオン基のドーブ率を示し、さらに、物理的、化学的安定性にも優れた均一な組成で、かつ各種溶媒中でも機能し得る複合体が得られる。

更に得られた複合体は、固定ドーパント型（カチオン移動型）という新規な機能を有しており、各種の導電性高分子の用途分野において、注目されるものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で得られる固定ドーバント型導電性高分子のレドックスモデルを示す図である。

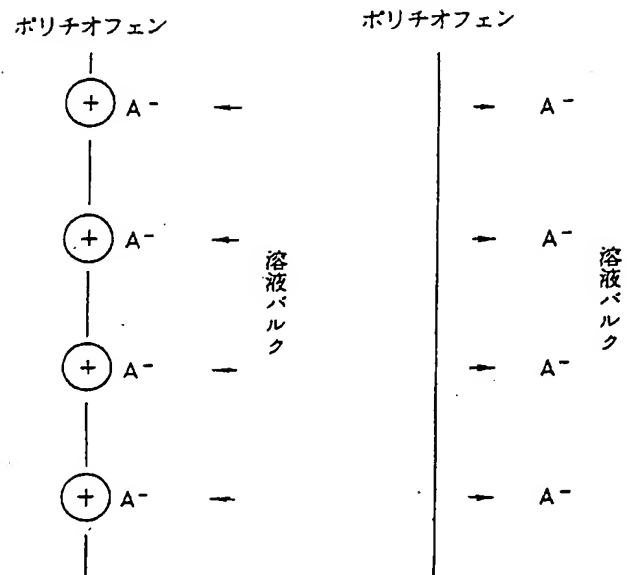
第2図は移動ドーバント型導電性高分子のレドックスモデルを示す図である。

第3図は実施例1及び比較例1で得られた導電性高分子複合体、導電性高分子の塩化カリウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

第4図は実施例1及び比較例1で得られた導電性高分子複合体、導電性高分子のポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

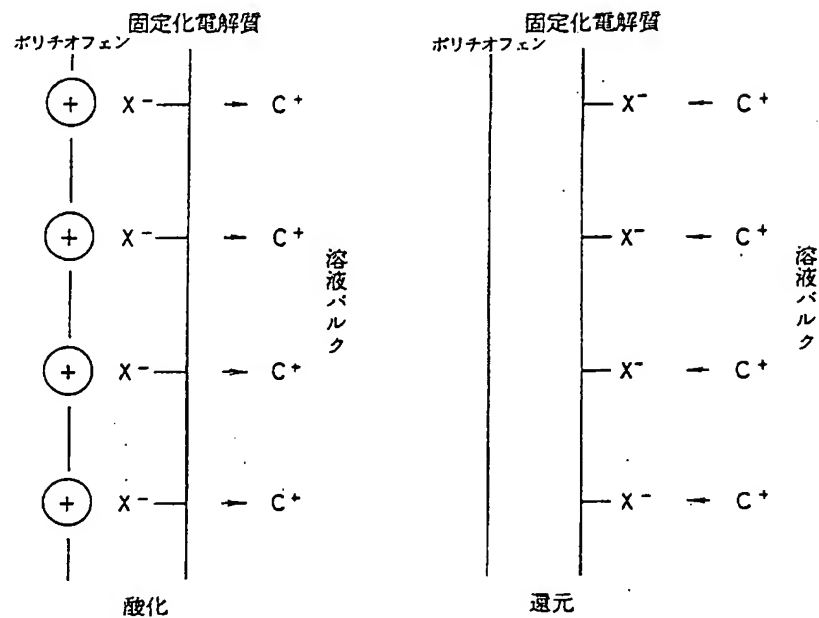
第5図は実施例1及び比較例1で得られた導電性高分子複合体、導電性高分子のEPMA分析の結果を示す図である。

第2図



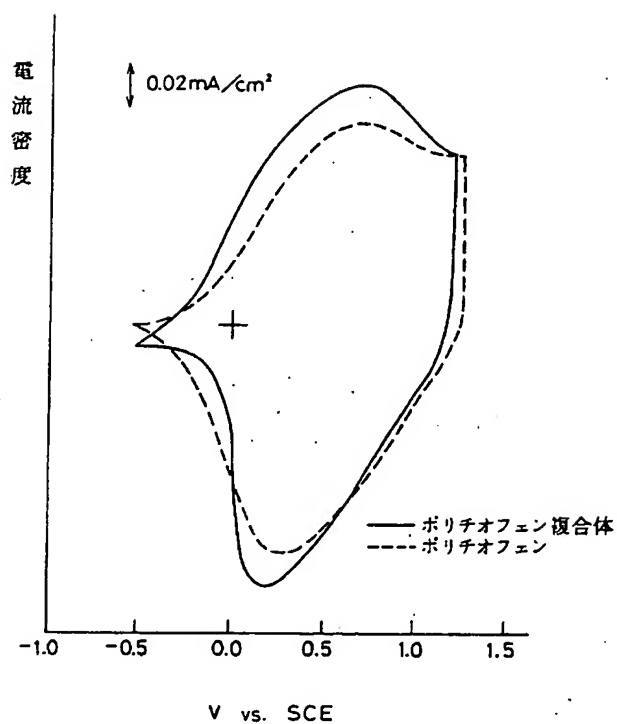
特許出願人 東ソー株式会社

第1図

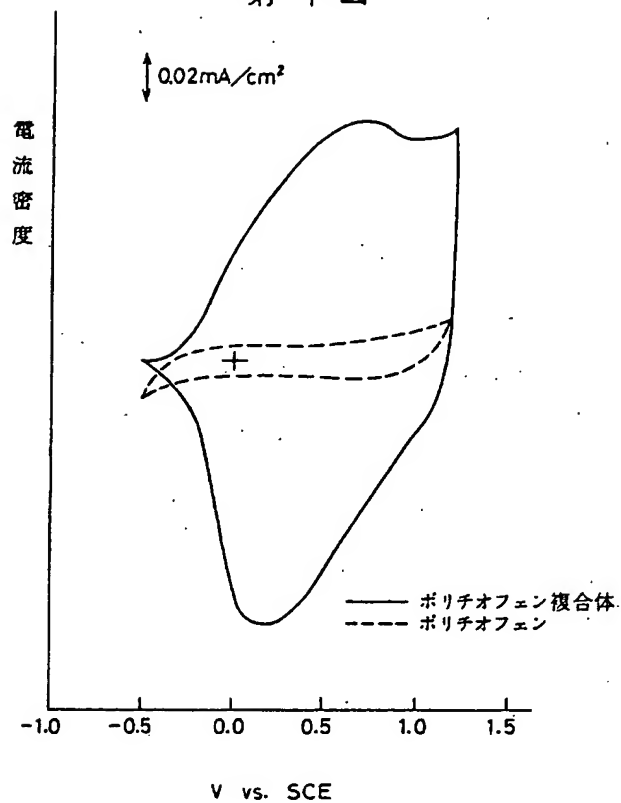


THIS PAGE BLANK

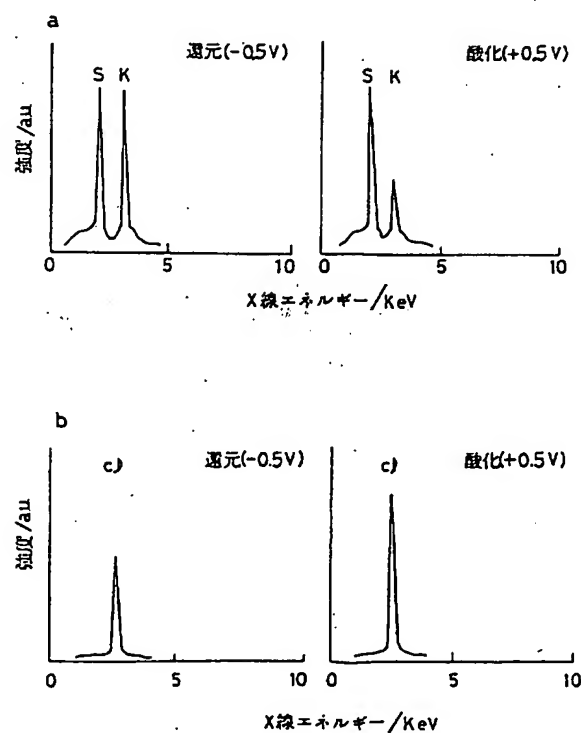
第 3 図



第 4 図



第 5 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)